

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007759

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C08G 18/67
C08G 18/48
H01B 1/06
H01G 9/028
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 08-160266

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 20.06.1996

(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA
UCHIJYU SHIYUICHI
OKUBO TAKASHI

(54) MONOMER COMPOUND FOR SOLID POLYELECTROLYTE, SOLID POLYELECTROLYTE, AND THEIR USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid polyelectrolyte which exhibits high strengths in thin-film formation, has a high ion conductivity at room temp. and at high temps., and is excellent in processibility by combining specific compds. to form a monomer compsn. having urethane bonds and contg. an oxyalkylene deriv. and polymerizing the compsn.

SOLUTION: This monomer compd. for a solid polyelectrolyte is a mixture contg. or a reaction product obtd. from the following two compds.: a compd. represented by the formula (wherein R1 is H or an alkyl; R2 is a divalent org. chain provided when v is 1, then R2 is dispensable; x and y are each an integer of 0-5; and z is 0 or 1-10 provided when x=0 and y=0, then z=0) and a compd. represented by the formula: R3(-NCO)k (wherein R3 is an at least monovalent org. group provided it may be linear, branched, or cyclic and may contain one or more atoms other than carbon, hydrogen, and oxygen; and k is an integer of 1 or higher).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7759

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/67	NFA		C 0 8 G 18/67	NFA
	NDZ		18/48	NDZ
H 0 1 B 1/06			H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 G 9/028			H 0 1 M 6/18	E
H 0 1 M 6/18			10/40	B
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-160266

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月20日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内條 秀一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大久保 隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

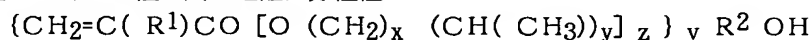
昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質用モノマー化合物及び高分子固体電解質、及びその用途

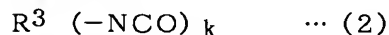
(57) 【要約】

【課題】 膜強度が良好でイオン伝導度が高く加工性に優れた高分子固体電解質、及びこの電解質を用いて高容量、高電流で作動でき、サイクル性の良い電池、分極性*

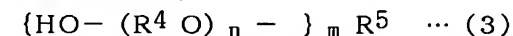


… (1)

一般式 (2)



及び一般式 (3)



で表される化合物の混合組成物もしくはその反応生成組成物からなる高分子固体電解質用モノマー化合物より得

* が良い電極、出力電圧が高く電流が大きい信頼性に優れた電気二重層コンデンサの提供。

【解決手段】 一般式 (1)

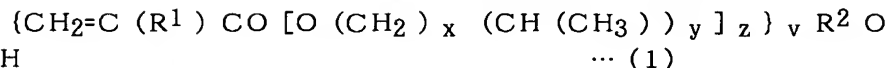
られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体及び少なくとも一種の電解質を含む複合体からなる高分子固体電解質、前記重合体と電極活物質または分極材料とを用いた電極、前記高分子固体電解質を用いた電池及び前記高分子固体電解質を用いた電気二重層コンデンサ及びそれらの製造方法。

1

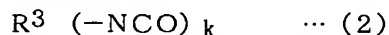
2

【特許請求の範囲】

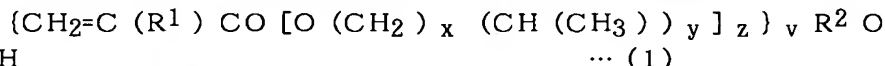
* * 【請求項1】 一般式(1)



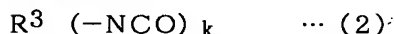
【式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくてもよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。】で表される化合物、及び一般式(2)



【式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。】で表される化※

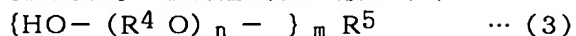


【式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくてもよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。】で表される化合物、及び一般式(2)

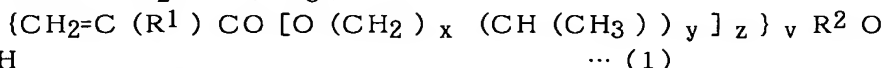


【式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。】で表される化合物を含む混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または該組成物もしくはその反応性生成組成物を共重成分とする共重合体、及び少なくとも一種の電解質を含む複合体からなる高分子固体電解質。

【請求項4】 混合組成物が一般式(3)



【式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ★



【式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくてもよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の

※化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物からなる高分子固体電解質用モノマー化合物。

【請求項2】 混合組成物が一般式(3)



【式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。】で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質用モノマー化合物。

【請求項3】 一般式(1)



★を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。】で表される化合物を含むことを特徴とする請求項3記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 電解質が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩から選ばれた少なくとも一種である請求項3または4記載の高分子固体電解質。

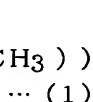
【請求項6】 電解質を含む高分子固体電解質に可塑剤が添加されている請求項3～5のいずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 請求項2～6のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

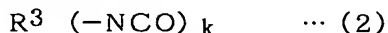
【請求項8】 電池の負極がリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を含む電極からなる請求項7記載の電池。

【請求項9】 電池の正極が、導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物または炭素材料を含む電極からなる請求項7または8記載の電池。

【請求項10】 一般式(1)



複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。】で表される化合物、及び一般式(2)



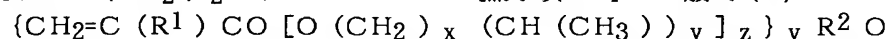
【式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよ

く、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。kは1以上の整数を表す。]で表される化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種、及び少なくとも一種の電解質を含有する重合性モノマー組成物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー組成物を、電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー組成物を重合することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項11】 混合組成物が一般式(3)

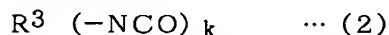


【式中、R⁴はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}^*$



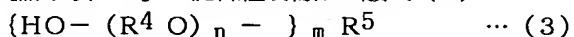
H

【式中、R¹は水素またはアルキル基を表す。R²は2価以上の有機鎖であるが、vが1の場合はなくてもよい。x及びyはそれぞれ0または1～5の整数を、zは0または1～10の数値を示す。但しx=0及びy=0のときはz=0である。また(CH₂)と(CH(CH₃))は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個のR¹、及びx、y、zの値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表される化合物、及び一般式(2)



【式中、R³は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。kは1以上の整数を表す。]で表される化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種、及び少なくとも一種の電解質を含有する重合性モノマー組成物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー組成物を、電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー組成物を重合することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項14】 混合組成物が一般式(3)



【式中、R⁴はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、n、mは1以上の整数を表す。R⁵は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。]で表される化合物を含むことを特徴とする請求項13記載の電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウレタン結合を有しかつオキシアルキレン誘導体を含有するモノマー組成物、それを用いた新規な重合体及び電解質からなる複合

* $(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、n、mは1以上の整数を表す。R⁵は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。]で表される化合物を含むことを特徴とする請求項10記載の電池の製造方法。

【請求項12】 イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、イオン伝導性物質が、請求項2～6のいずれか記載の高分子固体電解質であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項13】 一般式(1)

…(1)

体を用いた高イオン伝導性の高分子固体電解質、該高分子固体電解質を用いた電極とその製造方法、該高分子固体電解質または該電極を用いた電池とその製造方法、及び該高分子固体電解質を用いた電気二重層コンデンサとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アイオニクス分野でのダウンサイジング、全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液にかわる新しいイオン伝導体として、固体電解質を用いた全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサへの応用が盛んに試みられている。現在の電解質溶液を用いた電池では、部品外部への液漏れあるいは電極物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題がある。それに対して、固体電解質を用いた製品はそのような問題がなく、また薄型化することも容易である。さらに固体電解質は耐熱性にも優れており、電池などの製品の作製工程においても有利である。

【0003】特に高分子を主成分とした固体電解質を使用したものは、無機物に比較して、電池の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるというメリットがある。しかしながら、これまで検討されてきたものは、高分子固体電解質のイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を残していた。これら高分子電解質の例として、「ブリティッシュ・ポリマー・ジャーナル(Br. Polym. J.)」第319巻、137頁、1975年」には、ポリエチレンオキサイドと無機アルカリ金属塩との複合物がイオン伝導性を示すことが記載されているが、その室温でのイオン伝導度は 10^{-7}S/cm と低い。

【0004】最近、オリゴオキシエチレンを側鎖に導入した櫛型高分子が、イオン伝導性を担っているオキシエチレン鎖の熱運動性を高め、イオン伝導性が改良されることが多数報告されている。例えば、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリ(J. Phys. Chem.)」第89巻、987頁、1984年」には、ポリメタクリル酸の側鎖にオリゴオキシエチレンを付加したものにアル

10

20

30

40

50

カリ金属塩を複合化した例が記載されている。さらに、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.)」、第106巻、6854頁、1984年」には、オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリホスファゼンにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されている。

【0005】最近、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 MoS_2 等の金属酸化物、金属硫化物を正極に用いたリチウム二次電池が多く研究されている。例えば、「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ (J. Electrochem. Soc.)」、第138巻 (No. 3)、665頁、1991年」には、 MnO_2 あるいは NiO_2 を正極とする電池が報告されている。これらは、重量当りもしくは体積当りの容量が高く、注目されている。また、導電性高分子を電極活物質として用いる電池についての報告も多く、例えば、ポリアニリン類を正極に用いたリチウム二次電池は、例えば「第27回電池討論会、3A05L及び3A06L、1986年」で報告されているように、ブリヂストン社及びセイコー社により、バックアップ電源用途のコイン型電池として既に上市されている。またポリアニリンは、高容量で柔軟性の優れた正極活物質として注目されている。

【0006】さらに、近年、メモリーバックアップ電源などに、活性炭、カーボンブラックなど比表面積の大きい炭素材料を分極性電極として、その間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサが多用されている。例えば、「機能材料1989年2月号33頁」には、炭素系分極性電極と有機電解液を用いたコンデンサが、「第173回エレクトロケミカルソサエティ・ミーティング・アトランタ・ジョージア、5月号、No. 18、1988年」には、硫酸水溶液を用いた電気二重層コンデンサが記載されている。また、特開昭63-244570号公報では、高電気伝導性を有する $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}_7$ を無機系固体電解質として用いるコンデンサが開示されている。しかしながら、現在の電解質溶液を用いた電気二重層コンデンサでは、長期間の使用や高電圧が印加される場合などの異常時には、コンデンサの外部への液漏れなどが発生し易いために長期使用や信頼性に問題がある。一方、従来の無機系イオン伝導性物質を用いた電気二重層コンデンサは、イオン伝導性物質の分解電圧が低く、出力電圧が低いという問題があった。

【0007】特開平4-253771号では、ポリホスファゼン系高分子を電池や電気二重層コンデンサのイオン伝導性物質として用いることを提示しており、このような高分子を主成分とした固体イオン伝導性物質を使用したものは、無機系イオン伝導性物質に比較して出力電圧が高く、種々の形状に加工でき、封止も簡単であるというメリットがある。しかしながら、この場合では、高分子固体電解質のイオン伝導度が $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$

と充分ではなく、取り出し電流が小さいという欠点があった。また高分子固体電解質に可塑剤を加えてイオン伝導度を高くすることも可能であるが、流動性を付与することとなるため、完全な固体としては取り扱えず、膜強度や成膜性に劣り、電気二重層コンデンサや電池に応用すると短絡が起こり易いうえ、液体系イオン伝導性物質同様に封止上の問題が発生する。一方、固体電解質を分極性電極とともにコンデンサに組み立てる場合には、固体同士の混合であることから、比表面積の大きい炭素材料に均一に複合するのが難しいという問題もあった。

【0008】これらの問題を解決するために、本発明者らはウレタン結合を有するオキシアルキレン基を含有する(メタ)アクリレートモノマー混合物を用いた重合体及び電解質からなる複合体を用いたイオン伝導性の高分子固体電解質(特開平6-187822)を提案した。この高分子固体電解質のイオン伝導度は、可塑剤未添加で 10^{-4} S/cm (室温)であり高いレベルであるが、さらに可塑剤を添加すると、室温またはそれより低温であっても 10^{-3} S/cm 以上となり、また膜質も自立膜として得られる程度に改善された。また、このモノマーは重合性が良好で、電池や電気二重層コンデンサに応用する場合、加工上のメリットもあった。しかしながら、膜強度が不充分であり、特に可塑剤を添加し、薄膜にする場合の膜強度に問題があった。

【0009】電池及びコンデンサにおける高分子固体電解質層は、イオン移動だけを担っており、薄くすればするほど電池及びコンデンサ全体の体積を薄くでき、電池、コンデンサのエネルギー密度を高くすることができる。また、高分子固体電解質層を薄くすれば、電池及びコンデンサの電気抵抗を低下でき、取り出し電流、充電電流を増加でき、電池のパワー密度を向上することができる。また、イオン特にアルカリ金属イオンの腐食が起こりにくく、サイクル寿命が改善される。従って、できるだけ膜強度が良好で、薄膜化できる高イオン伝導度の高分子固体電解質が望まれていた。

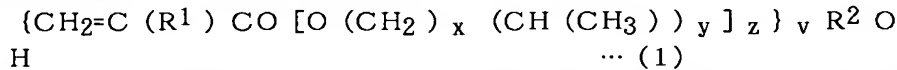
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、数十 μm 程度の薄膜とした場合にも強度が良好で、室温、低温でのイオン伝導度が高く、加工性に優れた高分子固体電解質を提供することを目的とする。また、本発明は、この高分子固体電解質を使用することにより、薄膜化が容易であり、高容量、高電流で作動でき、信頼性に優れた一次電池及び二次電池を開発することを目的とする。また、本発明は、高い電気化学的活性と柔軟性を有する電極及びそれを用いたサイクル性が良好な二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は、電気二重層コンデンサにおいて用いられる、分極性が良く、また、膜とした場合にも強度が良好で、固体電解質との接触性のよい電極を提供することを目的とする。また、更に、本発明は、室温あるいはそれより低温であってもイオン伝導度

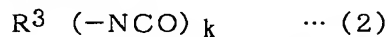
が大きく、膜強度、加工性に優れた高分子固体電解質を利用することにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0011】

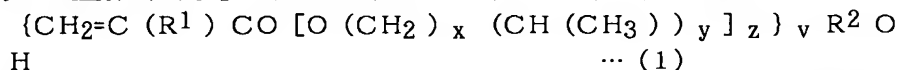
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決する為鋭意検討し、高分子固体電解質用モノマー中のウレタン結合をさらに増やすことにより、目的を達成できることを見出した。尚、本明細書の記載において、『オキシアルキル』という表現にはオキシアルキレン基を少なくとも1個以上含むオリゴオキシアルキレン及びポリオキシアルキレンも含まれる。さらに、この高分子固体電解質を電池に用いることにより、上記イオン伝導度、膜強度、加工性等の問題が改善されることを見出した。さらに、本発明者らは、電気二重層コンデンサ*



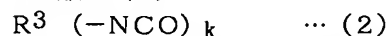
【式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくともよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。】で表される化合物、及び一般式(2)



【式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。】で表される化※



【式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくともよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。】で表される化合物、及び一般式(2)



【式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。】で表される化合物を含む混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または該組成物もしくはその反応性生成組成物を共重合成分とする共重

*の分極性電極として用いられる分極性材料である、後述のような炭素材料と、ウレタン結合を有するオキシアルキル側鎖が導入された高分子を用いることにより、かかる分極性材料の分極特性を損なうことなく、該コンデンサに適した分極性の電極とすることができ、さらに例えば、溶媒キャスト法あるいはその他の方法により電極の薄膜成膜が可能であることを見出した。さらに、本発明者らは、上記の高分子固体電解質を用いることによって、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサが得られること、とりわけ、全固体型電気二重層コンデンサとすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

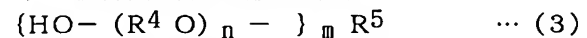
【0012】即ち本発明は、以下のものを開発することにより前記の目的を達成した。

1) 一般式(1)

…(1)

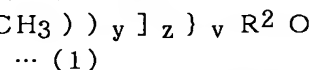
※化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物からなる高分子固体電解質用モノマー化合物。

2) 混合組成物が一般式(3)



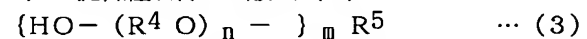
【式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。】で表される化合物を含むことを特徴とする前記1)記載の高分子固体電解質用モノマー化合物。

【0013】3) 一般式(1)



合体、及び少なくとも一種の電解質を含む複合体からなる高分子固体電解質。

4) 混合組成物が一般式(3)



【式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。】で表される化合物を含むことを特徴とする前記3)記載の高分子固体電解質。

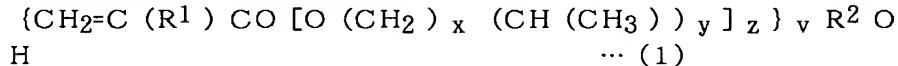
【0014】5) 電解質が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩から選ばれた少なくとも一種である前記3)または4)記載の高分子固体電解質。

6) 電解質を含む高分子固体電解質に可塑剤が添加さ

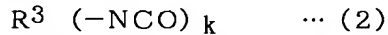
れている前記3)～5)のいずれか記載の高分子固体電解質。

7) 前記2)～6)のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

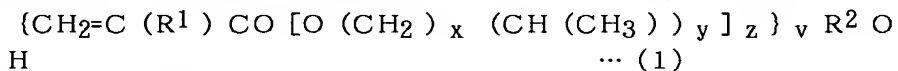
8) 電池の負極がリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を含む電極からな*



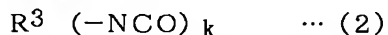
[式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくともよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表される化合物、及び一般式(2)



[式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。]で表される化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種、及び少なくとも一種の電解質を含有する重合性モノマー組成物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー組成物を、電池構成※



[式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表す。 R^2 は2価以上の有機鎖であるが、 v が1の場合はなくともよい。 x 及び y はそれぞれ0または1～5の整数を、 z は0または1～10の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の R^1 、及び x 、 y 、 z の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表される化合物、及び一般式(2)



[式中、 R^3 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。 k は1以上の整数を表す。]で表される化合物を含むことを特徴とする混合組成物もしくはその反応生成組成物の少なくとも一種、及び少なくとも一種の電解質を含有する重合性モノマー組成物、またはこれに可塑剤が添加された重合性モノマー組成物を、電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー組成物を重合することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

14) 混合組成物が一般式(3)

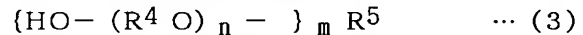
* 前記7)記載の電池。

9) 電池の正極が、導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物または炭素材料を含む電極からなる前記7)または8)記載の電池。

【0015】10) 一般式(1)

※用構造体内に入れ、または支持体上に配置し、かかる重合性モノマー組成物を重合することを特徴とする電池の製造方法。

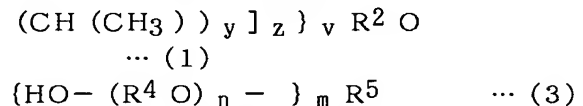
11) 混合組成物が一般式(3)



[式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。]で表される化合物を含むことを特徴とする前記10)記載の電池の製造方法。

12) イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、イオン伝導性物質が、前記2)～6)のいずれか記載の高分子固体電解質であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【0016】13) 一般式(1)



[式中、 R^4 はそれぞれに $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ を表し、 n 、 m は1以上の整数を表す。 R^5 は1価以上の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。]で表される化合物を含むことを特徴とする前記13)記載の電気二重層コンデンサの製造方法。

【0017】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の高分子固体電解質に用いるモノマーは、前記一般式

(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を含む混合組成物もしくはその反応生成組成物からなる。また、好ましくはその混合組成物は前記一般式(3)で表される化合物を更に含む。ここで、反応生成組成物とは、前記一般式(1)または(3)で表される化合物中の $-\text{OH}$ 基と、前記一般式(2)で表される化合物中の $-\text{NCO}$ 基が反応して生成する化合物の混合物である。

【0018】本発明の高分子固体電解質用モノマー化合物の原料である一般式(1)で表わされる化合物(以下「化合物(A)」という)としてはヒドロキシエチルメ

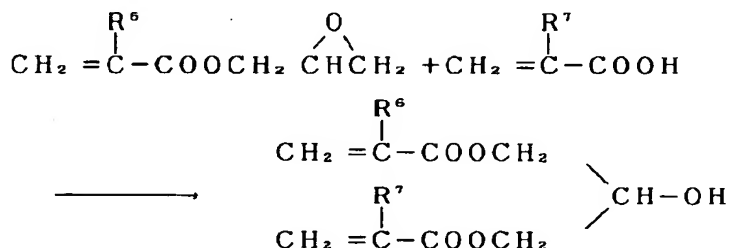
11

タクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート等のヒドロキシルアルキルアクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシプロピルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチルアクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシプロピルアクリレート、 ω -ヒドロキシ-

12

*ポリ- α -オキシエチル-オキシプロピルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリ- α -オキシエチル-オキシプロピルアクリレート、以下の式で表わされるグリシジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の反応生成物

【化1】



【式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれに水素またはメチル基を表す。】

等が挙げられる。

【0019】これらの中で分子量が200~1000程度の ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシプロピルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチルアクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリオキシプロピルアクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリ- α -オキシエチル-オキシプロピルメタクリレート、 ω -ヒドロキシ-ポリ- α -オキシエチル-オキシプロピルアクリレートが得られる重合体中にオキシアルキレン鎖を多く導入できるので好ましい。また、一般式(1)中の v が大きいほど高分子固体電解質中の架橋密度が高くなり、膜質は良好になるが、大きすぎるとイオン伝導度は低下してくる。従って好ましい v の値としては1~6である。

【0020】本発明の高分子固体電解質用モノマー化合物の原料である一般式(2)で表わされる化合物(以下「化合物(B)」という)である有機(ポリ)イソシアネートとしては各種のものが挙げられるが、例えば、プロピルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等のモノイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート、トリイソシアネートあるいはこれらのオリゴマーが挙げられる。これらのうちプロピルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートが特に好ましい。また、化合物(B)中のイソシアネート量が多いほど高分子固体電解質中の架橋密度が高くなり、膜質は良好になるが、多すぎるとイオン伝導度は低下してくる。従って好ましい k の値としては1~6である。

【0021】本発明の高分子固体電解質用モノマー化合物の原料とすることができる一般式(3)で表わされる化合物(以下「化合物(C)」という)としてはモノメチルポリエチレングリコール、モノエチルポリプロピレングリコール、モノメチルポリ- α -エチレングリコール-プロピレングリコール等のモノアルキルアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ- α -エチレングリコール-プロピレングリコール等のアルキレングリコール、グリセリン等の3価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させたオキシアルキレントリオール、ペンタエリスリール等の4価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させたテトラオール、 α -D-グルコピラノースにアルキレンオキサイドを付加重合させたペンタオール、マンニットにアルキレンオキサイドを付加重合させたヘキサオール等が挙げられ、目的とする組成物の官能基数を得る為に、ヒドロキシ数を変えて用いることができる。これらの化合物の分子量としては350~20,000のものが好ましく、500~10,000が特に好ましい。なお、一般式(3)中の m の値としては1~6が好ましい。

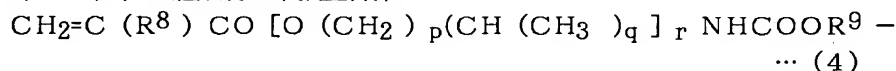
【0022】また、前記一般式(2)中の R^3 または前記一般式(3)中の R^5 に含まれる炭素、水素及び酸素以外の元素としては、窒素、イオウ、リン、フッ素、ケイ素等があげられる。

【0023】本発明の高分子固体電解質中の高分子は、化合物(A)及び化合物(B)の混合組成物もしくはその反応生成組成物、または更に化合物(C)を含む混合組成物もしくはその反応生成組成物をモノマーとして重合することにより得られる。これら化合物(A)~

(C)の反応は、ヒドロキシル基とイソシアネート基の一般的ウレタン生成反応で行うことができ、即ち20~100℃加熱を数時間行う。また、反応時間を短縮したり、加熱温度を低下させる為に、ジブチルチンジラウレ

ート等のS_n触媒やアミン触媒を用いることもできる。

【0024】化合物(A)及び化合物(B)が多いと高分子の重合及び架橋成分が増えることになり、高分子固体電解質の膜強度は良好になるが、逆に高分子のガラス転移点が高くなり、イオン伝導度が低下する。また、化合物(C)は高分子の熱運動性及び電解質の溶解性を向上する機能を有している為、この化合物が多いと高分子固体電解質のイオン伝導度が向上する。従って、各化合物の配合量としては、化合物(A)は1~60重量%、化合物(B)は1~60重量%、化合物(C)は5~98重量%の範囲が好ましい。本発明の高分子固体電解質に用いる重合体は、化合物(A)及び化合物(B)の組成物または化合物(A)~(C)の組成物の単独重合体*



[式中、R⁸は水素またはメチル基を表し、R⁹はオキシアルキレン基を含む2価の有機基を表す。該有機基は直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよく、炭素、水素及び酸素以外の元素が1個以上含まれていてもよい。p及びqはそれぞれ0または1~5の整数を、rは0または1~10の数値を示す。但しp=0及びq=0のときはr=0である。また(CH₂)と(CH(CH₃))は不規則に配列してもよい。但し、同一分子中の複数個の上記一般式(4)で表されるユニット中のR⁸、R⁹及びp、q、rの値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]、メタクリル酸ω-メチルオリゴオキシエチルエステル等のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリルエステル、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、スチレン、α-メチルスチレン等のスチレン系化合物、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミド系化合物、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げることができる。これらの中で好ましいのは、オキシアルキレン鎖を有するウレタン(メタ)アクリレート、オキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリルエステル、(メタ)アクリルアミド系化合物が用いられる。これらの中で、重合体中にウレタン基やオキシアルキレン基をより多く導入できることを考慮すると、オキシアルキレン鎖を有するウレタン(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0026】これらの重合及び共重合は、モノマー化合物中のアクリロイル基もしくはメタクリロイル基の重合性を利用した一般的な方法を採用することができる。即ち、これらモノマー単独、あるいはこれらモノマーと他の前記の共重合可能な重合性化合物の混合物に、アソビ

*であっても、該カテゴリーに属する2種以上の組成物の共重合体であっても、あるいは該組成物の少なくとも一種と他の重合性化合物との共重合体であってもよい。

【0025】化合物(A)及び化合物(B)の組成物または化合物(A)~(C)の組成物と共重合可能な他の重合性化合物としては、特に制限はない。例えば、N-メタクリロイルカルバミド酸ω-メチルオリゴオキシエチルエステル、メタクリロイルオキシエチルカルバミド酸ω-メチルオリゴオキシエチルエステル等の下記一般式(4)で表されるユニットを1分子中に1つ以上有する化合物(以下、この化合物をオキシアルキレン鎖を有するウレタン(メタ)アクリレートという。)

スイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル熱重合触媒、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシベンゾフェノン、ベンジルメチルケタール等のラジカル紫外線重合触媒、アミノフェニルケトン類、β-ジケトン類等のラジカル可視光線重合触媒、CF₃COOH等のプロトン酸、BF₃、AlCl₃等のルイス酸等のカチオン重合触媒、あるいはブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムアルコキッド等のアニオン重合触媒を用いて、ラジカル重合、カチオン重合あるいはアニオン重合させることができる。さらに、化合物(A)~(C)の合計の含有量が全モノマー重量に対して、20重量%を超えるような場合は、無酸素条件下で、温度を70℃以上に昇温するだけで重合を行うことができる。

【0027】また、かかる重合性モノマー混合物を膜状等の形に成形後重合させることも可能である。化合物(A)~(C)からなる組成物(化合物(C)はなくても良い、以下同様)の少なくとも一種から得られる重合体及び/または該化合物を共重合成分とする共重合体を、本発明のような高分子固体電解質の重合体に用いる場合には、特にこのように、重合性モノマー混合物を成膜後に重合することが有利である。即ち、化合物(A)~(C)からなる組成物の少なくとも一種と、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩または遷移金属塩のごとき少なくとも一種の電解質とを混合し、場合によっては、さらに他の重合性化合物及び/または可塑剤及び/または溶媒を添加混合し、これら重合性モノマー混合物を前記触媒の存在下あるいは非存在下に、場合によっては加熱及び/または光等の電磁波を照射して重合させる。特に、該重合性モノマー混合物を膜状等の形状に成形後に、例えば加熱及び/または光等の電磁波を照射して重合させ、膜状重合物とすることにより、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。

【0028】重合で溶媒を用いる場合には、モノマーの

種類や重合触媒の有無にもよるが、重合を阻害しない溶媒であればいかなる溶媒でも良く、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン等を用いることができる。重合させる温度としては、化合物(A)～

(C)からなる組成物の種類によるが、重合が起こる温度であれば良く、通常は、0℃から200℃の範囲で行えばよい。電磁波照射により重合させる場合には、化合物(A)～(C)からなる組成物の種類によるが、例えば、数mW以上の紫外光、可視光またはγ線、電子線等を照射して重合させることができる。

【0029】本発明の高分子固体電解質に用いる重合体は、化合物(A)～(C)からなる組成物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または該化合物を共重合成分とする共重合体と他の重合体との混合物であってもよい。例えば、化合物(A)～(C)からなる組成物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または該化合物を共重合成分とする共重合体と、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリメタクリル(またはアクリル)酸エステル類、ポリスチレン、ポリホスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン等のポリマーとの混合物を本発明の高分子固体電解質に用いてもよい。この場合、化合物(A)～(C)からなる組成物を共重合成分とする共重合体の量が、高分子固体電解質に用いる重合体の総量に対して50重量%以上になることが望ましい。化合物(A)～(C)からなる組成物由来の構造単位が、上記指定量範囲である場合は、重合体の膜強度を十分に発現でき、また、高分子固体電解質としたときのイオン伝導度も大きい。

【0030】本発明の高分子固体電解質中に低分子の化合物を可塑剤として添加すると、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる可塑剤としては、本発明の高分子固体電解質に用いる組成物モノマーとの相溶性が良好で、誘電率が大きく、沸点が70℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。そのような可塑剤としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、オリゴエーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0031】可塑剤の添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。好ましい添加量としては、本発明の高分子固体電解質に用いる組成物モノマー

重量の6倍量以下である。また、可塑剤として炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドンのような重合性の化合物を、適度に非重合性可塑剤と併用して化合物(A)～(C)からなる組成物と共重合することにより、機械的強度を低下させずに、可塑剤の添加量を増加させ、イオン伝導度を改善することもできるので好ましい。

【0032】本発明の高分子固体電解質中の電解質の複合比は、0.1～50重量%の範囲が好ましく、1～30重量%が特に好ましい。複合に用いる電解質が多すぎるとイオンの移動が大きく阻害され、逆に少なすぎるとイオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。複合に用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が多いことが望ましく、アルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が推奨される。

【0033】本発明の電池に用いる負極活物質としては、後述のように、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものと及びこれらの混合物を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。従って、かかる負極を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合の高分子固体電解質中の電解質としてはアルカリ金属塩が必要となる。このアルカリ金属塩の種類としては、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等を挙げることができる。この中で、アルカリ金属としては、リチウムまたはリチウム合金を用いた場合が、高電圧、高容量であり、かつ薄膜化が可能である点から最も好ましい。また、炭素材負極の場合には、アルカリ金属イオンだけでなく、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、各種プロトン酸が使用できる。

【0034】固体電気二重層コンデンサの場合に複合に用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアーとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{ClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6

6、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。この中で、出力電圧が高く取れ、解離定数大きいという点から、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。4級アンモニウム塩の中では、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4$ のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数大きいという点から好ましい。

【0035】本発明の電池の構成において、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位の電極活物質（負極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また、炭素材料も Li イオンを吸蔵した場合低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。 Li イオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン類等が挙げられる。

【0036】本発明の電池の構成において、正極に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）またはこれらの混合物を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第22巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_xCoO_2 や Li_xMnO_2 等の形で Li 元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このように Li 元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的に Li イオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0037】また柔軟で、薄膜にし易いという点では、

導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレンフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、後述のような化学的あるいは電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

【0038】また、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリアセン等が挙げられる。また、本発明の電池あるいは電極において電極活物質として用いられる炭素材料は、市販のものを用いることができ、あるいは公知の方法に従って製造される。本発明の電極あるいは電池における正極活物質として、有機溶媒可溶性のアニリン系重合体を用いると、成形を溶液塗布で行なうことができるので有利であり、薄膜電池を作製する場合に極めて有利である。アニリン系重合体としては、ポリアニリン、ポリーオートルイジン、ポリーメートルイジン、ポリーオーアニシジン、ポリーメートルアニシジン、ポリキシリジン類、ポリー2，5-ジメトキシアニリン、ポリー2，6-ジメトキシアニリン、ポリー2，5-ジエトキシアニリン、ポリー2，6-ジエトキシアニリン、ポリーオーエトキシアニリン、ポリーメートルエトキシアニリン及びこれらの共重合体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではなく、アニリン誘導体から導かれる繰返し単位を有する重合体であれば良い。また、有機溶媒可溶性のアニリン系重合体中の側鎖の導入量は、多いほど溶解性という点では都合が良いが、導入量が増加するほど、正極としての重量あたりの容量が低下するというマイナス面が表れる。従って、好ましいアニリン系重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリーオートルイジン、ポリーメートルイジン、ポリーオーアニシジン、ポリーメートルアニシジン、ポリキシリジン類が挙げられる。

【0039】次に、本発明の電極及び電池の製造方法の一例について詳しく説明する。本発明の電極は、例えば、化合物(A)～(C)からなる組成物を、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または可塑剤を添加して、前記の電極活物質（正極活物質または負極活物質）と混合する。その場合、混合する各成分の比率は、目的とする電池により適切なものとする。このようにし

て得た重合性モノマー／電極活物質混合物を膜状等の形状に成形後、重合を行うことにより電極を製造する。この方法において、重合は前述の化合物(A)～(C)からなる組成物から重合体を得る場合と同様の重合方法によることができ、例えば、加熱及び／または電磁波照射により重合を行なうことができる。電極活物質が、例えば有機溶媒可溶性のアニリン系重合体の場合のように、流動性の高い重合性モノマー／電極活物質混合物を与える場合には、該混合物を、集電体あるいはその他ガラス等の支持体上に塗布して成膜する等の方法で成形後、重合することにより電極を製造する。

【0040】このようにして製造した、前記の電極活物質を含む電極を少なくとも一方の電極とし、同様にして製造した他の電極活物質を含む電極あるいはその他通常用いられる電極をもう一方の電極とし、両極を互いに接触しないように電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーを介して正極と負極をはり合せて、前記構造体内に入れ、次に、正極と負極の間に、化合物(A)～

(C)からなる組成物と、アルカリ金属塩のごとき前記の電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または可塑剤を添加混合して調製した重合性モノマー混合物を注入した後、例えば、加熱及び／または電磁波照射により重合する等、前述の化合物(A)～(C)からなる組成物から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより、あるいは、更に、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電池が得られる。

【0041】尚、前記電池構成用構造体あるいは前記支持体はSUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。前述したように、前記化合物(A)～(C)からなる組成物を含むモノマー混合物と少なくとも一種の電解質を混合して得られる混合液を重合することにより、前記化合物(A)～(C)からなる組成物から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体と少なくとも一種の電解質を含む複合体からなる高分子固体電解質を製造する方法が、薄膜電池を製造する場合に特に有用である。

【0042】このようにして製造される本発明の電池の一例として、薄膜固体二次電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は高分子固体電解質、3は負極、4は集電体、5はスペーサーである絶縁性樹脂フィルムであり、6は絶縁性樹脂封止剤である。捲回型

電池を製造する場合は、あらかじめ、調製しておいた高分子固体電解質シートを介して、上記正極及び負極をはりあわせ、捲回し、電池構成用構造体内に挿入後に更に前記重合性モノマー混合物を注入し、重合させるという方法も可能である。

【0043】次に本発明の固体電気二重層コンデンサについて説明する。本発明の固体電気二重層コンデンサにおいて、本発明の前記高分子固体電解質を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、あるいは加工性、信頼性に優れた全固体電気二重層コンデンサが提供される。本発明の固体電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ1cm×1cm、厚み約0.5mmの薄型セルで、8は集電体であり、集電体の内側には一対の分極性電極7が配置されており、その間に高分子固体電解質膜9が配置されている。10はスペーサーであり、この例では絶縁性フィルムが用いられ、11は絶縁性樹脂封止剤、12はリード線である。

【0044】集電体8は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。分極性電極7は、通常電気二重層コンデンサに用いられる炭素材料等の分極性材料からなる電極であればよいが、かかる炭素材料に本発明の高分子固体電解質を複合させたものが好ましい。分極性材料としての炭素材料としては、比表面積が大きければ特に制限はないが、比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大きくなり好ましい。例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック(アセチレンブラックを含む)、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC₆₀、C₇₀を挙げることができる。

【0045】次に本発明の固体電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。前述したように、前記化合物(A)～(C)からなる組成物と少なくとも一種の電解質を混合して得られる重合性モノマー混合物を重合することにより、前記化合物(A)～(C)からなる組成物から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体と少なくとも一種の電解質を含む複合体を製造する方法が、本発明の固体電気二重層コンデンサを製造する場合に特に有用である。本発明の固体電気二重層コンデンサにおいて好ましく用いられる、炭素材料のごとき分極性材料との少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を含む分極性電極を製造する場合、まず、例えば、前記化合物(A)～(C)からなる組成物を、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または可塑剤を添加して、分極性材料と混合する。その場合、混合する各成分の比率は、目的とするコンデンサにより適切な

ものとする。このようにして得た重合性モノマー／分極性材料混合物を、支持体上、例えば集電体上に成膜した後、例えば、加熱及び／または電磁波照射により重合を行なう等、前記化合物(A)～(C)からなる組成物から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法により重合することにより、分極性電極を製造する。本法によれば、集電体に良好に接触した複合薄膜電極を製造できる。

【0046】このようにして製造した分極性電極2枚をお互いに接触しないようにコンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーを介して両電極をはり合せて、前記構造体内に入れ、次に、この2枚の分極性電極の間に、化合物(A)～(C)からなる組成物と電解質を混合し、場合によってはさらに他の重合性化合物及び／または可塑剤を添加混合して調製した重合性モノマー混合物を注入した後、上記と同様の方法により重合することにより、あるいは、さらに、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電気二重層コンデンサが得られる。かかる重合性モノマー混合物を調製する場合、混合する各成分の比率は、目的とするコンデンサにより適切なものとする。本法により、特に薄型全固体電気二重層コンデンサを製造することができる。尚、前記コンデンサ構成用構造体あるいは前記支持体は、SUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。

【0047】電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極及び高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。捲回型コンデンサを製造する場合は、あらかじめ調製しておいた高分子固体電解質シートを介して、上記分極性電極をはりあわせ、捲回し、コンデンサ構成用構造体内に挿入後に更に前記重合性モノマー混合物を注入し、重合させるという方法も可能である。

【0048】

【作用】本発明の高分子固体電解質は、前述のとおり、その原料である重合性モノマー混合物から容易に成膜、複合できるウレタン結合を有するオキシアルキル基を側鎖に導入した櫛型高分子または網目状高分子からなる高イオン伝導性の固体電解質であり、膜強度も良好であり、薄膜加工性にも優れている。本発明の電池は、イオン伝導性物質として前記高分子固体電解質を用いることにより、薄膜化など加工も容易であり、薄膜でも短絡の

恐れがなく、取り出し電流が大きく、信頼性の高い電池であり、特に全固体型電池とすることができる。また、本発明の、負極がリチウムまたはリチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料等の活物質を含む電極からなる電池は、イオン伝導性物質として前記高分子固体電解質を用いることにより、薄膜化など加工も容易であり、薄膜でも短絡の恐れがなく、取り出し電流が大きく、信頼性の高い電池であり、特に全固体型電池とすることができる。

【0049】また、本発明の正極が、前記化合物(A)～(C)からなる組成物から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体と有機溶媒可溶性のアニリン系重合体もしくはその他の導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物または炭素材料等の活物質を含む電極からなり、電解質として前記高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池は、薄膜化など加工も容易であり、薄膜でも短絡の恐れがなく、取り出し電流が大きく、高容量で、信頼性の高い電池であり、特に全固体型電池とすることができる。また、本発明の電池の製造方法によれば、種々の形状の電池を製造することができ、特に電池の薄型化が容易であり、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好な信頼性に優れた電池を製造することができ、特に全固体型電池を製造することができる。

【0050】本発明の電気二重層コンデンサは、重合性モノマー混合物から容易に成膜、複合できるウレタン結合を有するオキシアルキル基を側鎖に導入した櫛型高分子または網目状高分子となる重合性モノマー混合物に電解質を溶解させたものを重合させて、高イオン伝導性で膜強度の良好な高分子固体電解質としたものをイオン伝導性物質として用いることによって製造される、薄膜でも短絡がなく、出力電圧及び取り出し電流が大きく、信頼性の高い電気二重層コンデンサであり、特に全固体型電気二重層コンデンサとすることができる。特に、本発明の電気二重層コンデンサ及びその製造方法によれば、分極性電極とイオン伝導性物質である高分子固体電解質との接触が良好になされており、薄膜でも短絡がなく、出力電圧及び取り出し電流が大きく、信頼性の高い電気二重層コンデンサが提供され、特に全固体型電気二重層コンデンサが提供される。

【0051】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【実施例1】

<モノマー組成物1の調製>窒素雰囲気中でヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI) 16.8g(0.1mol)、ジブチルチンジラウレート 0.05gを500ccの精製THFに溶解し、50℃で攪拌する。この溶液に平均分子量60

0の脱水したポリエチレングリコール(PEG600) 30g(0.05mol)を100ccの精製THFに溶解した溶液を約1時間かけて添加した。その後50℃で2時間反応させることにより、HMDI/PEG600(2/1)の反応物を得た。次いでこの溶液を10℃まで冷やし、乾燥空気中で、脱水した2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEAと略す、MEHQ 100ppm 添加物) 11.6g、ジブチルチンジラウレート 0.05gを添加し、20時間攪拌し、反応させ、次いで、THFを留去することにより、モノマー組成物1として、HEA/HMDI/PEG600(2/2/1)反応物を粘稠液体として得た。

【0052】<モノマー組成物1系高分子固体電解質の作製と評価>モノマー組成物1 1.50g、エチレンカーボネート(EC) 2.00g、プロピレンカーボネート(PC) 1.00g、LiClO₄ 0.30g、イルガキュア500(チバガイギー社製) 0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、モノマー組成物1/EC/PC/LiClO₄ 光重合性混合溶液を得た。この光重合性溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム(30μm)のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム(30μm)を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、モノマー組成物1系高分子固体電解質の一種である重合体組成物1/EC/PC/LiClO₄を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 1×10^{-3} 、 2×10^{-4} S/cmであった。

【0053】[実施例2]プロピレンカーボネートの代りに、テトラグライム(TG)を用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で、重合体組成物1/EC/TG/LiClO₄を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 8×10^{-4} 、 1×10^{-4} S/cmであった。

【0054】[実施例3]プロピレンカーボネートの代りに、ジエチルカーボネート(DEC)を用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で、重合体組成物1/EC/DEC/LiClO₄を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 8×10^{-4} 、 1×10^{-4} S/cmであった。

【0055】[実施例4]

<モノマー組成物2の調製>窒素雰囲気中でヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI) 8.4g(0.05mol)、ジブチルチンジラウレート 0.02gを300ccの精製THFに溶解し、50℃で攪拌する。この溶液に平均分子量550の脱水したポリエチレングリコールメチルエーテル

(MPEG550) 27.5g(0.05mol)を200ccの精製THFに溶解した溶液を約1時間かけて添加した。その後50℃で2時間反応させることにより、HMDI/MPEG550(1/1)の反応物を得た。次いでこの溶液を10℃まで冷やし、乾燥空気中で、脱水した2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEAと略す、MEHQ 100ppm 添加物) 5.8g、ジブチルチンジラウレート 0.02gを添加し、20時間攪拌して反応させ、次いでTHFを留去することにより、モノマー組成物2として、HEA/HMDI/MPEG550(1/1/1)反応物を粘稠液体として得た。

【0056】<モノマー組成物(1+2)系高分子固体電解質の作製と評価>モノマー組成物1 0.70g、モノマー組成物2 0.80g、エチレンカーボネート(EC) 2.00g、プロピレンカーボネート(PC) 1.00g、LiPF₆ 0.35g、イルガキュア500(チバガイギー社製) 0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、(モノマー組成物1+モノマー組成物2)/EC/PC/LiPF₆ 光重合性混合溶液を得た。この光重合性溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム(30μm)のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム(30μm)を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、モノマー組成物(1+2)系高分子固体電解質の一種である重合体組成物(1+2)/EC/PC/LiPF₆を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 2×10^{-3} 、 5×10^{-4} S/cmであった。

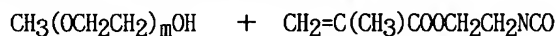
【0057】[実施例5]

<モノマー組成物3の調製>乾燥空気雰囲気中でn-ブピルイソシアネート(NPI) 8.5g(0.1mol)、ジブチルチンジラウレート 0.02gを300ccの精製THFに溶解し、10℃まで冷やし攪拌する。この溶液に平均分子量380の脱水したポリプロピレングリコールメタクリレート(PPGMA380、MEHQ 800ppm 添加物) 38.0g(0.10mol)を200ccの精製THFに溶解した溶液を約30分かけて添加した。その後、20時間攪拌し、次いでTHFを留去することにより、モノマー組成物3として、PPGMA380/NPI(1/1)反応物を粘稠液体として得た。

【0058】<モノマー組成物4の調製>窒素雰囲気中でヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI) 16.8g(0.1mol)、ジブチルチンジラウレート 0.05gを500ccの精製THFに溶解し、50℃で攪拌する。この溶液に平均分子量600の脱水したポリエチレングリコール(PEG600) 30g(0.05mol)を100ccの精製THFに溶解した溶液を約1時間かけて添加した。その後50℃で

2時間反応させることにより、HMDI/PEG600 (2/1)の反応物を得た。次いでこの溶液を10℃まで冷やし、乾燥空气中で、平均分子量380の脱水したポリプロピレングリコールメタクリレート (PPGMA 380、MEHQ 800 ppm添加物) 38.0g(0.10mol)、ジブチルチンジラウレート 0.05gを添加し、20時間攪拌して反応させ、次いでTHFを留去することにより、モノマー組成物4として、PPGMA 380/HMDI/PEG600 (2/2/1) 反応物を粘稠液体として得た。

【0059】<モノマー組成物(3+4)系高分子固体電解質の作製と評価>モノマー組成物3 0.70g、モノマー組成物4 0.80g、エチレンカーボネート (EC) 2.00g、プロピレンカーボネート (PC) 1.00g、LiPF₆ 0.35g、イルガキュア-500 (チバガイギー社製) 0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、(モノマー組成物3+モノマー組成物4)/EC/PC/LiPF₆ 光重合性混合溶液を得た。この光重合性混合溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム (30μm) のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層*



(化合物1)

(化合物2)



(化合物3)

【0063】<化合物3の合成>上式の工程に従い、化合物1 (平均分子量Mn=550) 55g、化合物2 15.5gを窒素雰囲気中でよく精製したTHF 100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチンジラウレートを添加する。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物1と化合物2は1対1で反応し、さらに、化合物2のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成しており、化合物3が生成していることがわかった。

【0064】<(化合物3+モノマー組成物4)共重合体系高分子固体電解質の作製と評価>化合物3 0.70g、モノマー組成物4 0.80g、エチレンカーボネート (EC) 2.00g、プロピレンカーボネート (PC) 1.00g、LiPF₆ 0.35g、イルガキュア-500 (チバガイギー社製) 0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、(化合物3+モノマー組成物4)/EC/PC/LiPF₆

*の上からポリプロピレンフィルム (30μm) を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、モノマー組成物(3+4)系高分子固体電解質の一種である重合体組成物(3+4)/EC/PC/LiPF₆ を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、2×10⁻³、7×10⁻⁴S/cmであった。

【0060】【実施例6】LiPF₆に代えて、NaCF₃SO₃ 0.40gを用いた以外は実施例5と同様にして、高分子固体電解質を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、3×10⁻³S/cmであった。

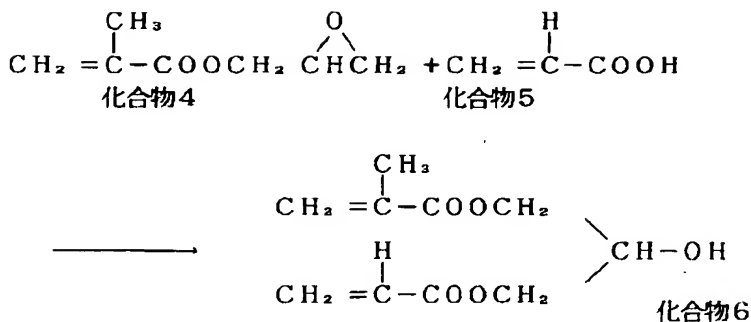
【0061】【実施例7】LiPF₆に代えて、0.50gのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを用いた以外は実施例5と同様にして、高分子固体電解質を約40μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、2×10⁻³S/cmであった。

【0062】【実施例8】

光重合性混合溶液を得た。この光重合性混合溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム (30μm) のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム (30μm) を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、(化合物3+モノマー組成物4)共重合体系高分子固体電解質の一種である(化合物3+モノマー組成物4)共重合体/EC/PC/LiPF₆ を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、2×10⁻³、8×10⁻⁴S/cmであった。

【0065】【実施例9】

【化2】



＜モノマー組成物5の調製＞特開平8-62838号公報記載の方法に従い、上記化合物4と化合物5から、化合物6を合成した。窒素雰囲気中でヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）16.8g(0.1mol)、ジブチルチンジラウレート0.05gを500ccの精製THFに溶解し、50℃で攪拌する。この溶液に、平均分子量425の脱水したポリプロピレングリコール（PPG425）21.5g(0.05mol)を100ccの精製THFに溶解した溶液を、約1時間かけて添加した。その後50℃で2時間反応させることにより、HMDI/PPG425（2/1）の反応物を得た。次いでこの溶液を10℃まで冷やし、乾燥空気中で、化合物6（HQ 1000ppm 添加物）21.4g(0.10mol)、ジブチルチンジラウレート0.05gを添加し、20時間攪拌して反応させ、次いでTHFを留去することにより、モノマー組成物5として、化合物6/HMDI/PPG425（2/2/1）反応物を粘稠液体として得た。

【0066】＜モノマー組成物5系高分子固体電解質の作製と評価＞モノマー組成物5 1.50g、エチレンカーボネート（EC）2.00g、プロピレンカーボネート（PC）1.00g、LiPF₆ 0.35g、イルガキュア500（チバガイギー社製）0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、モノマー組成物5/EC/PC/LiPF₆ 光重合性混合溶液を得た。この光重合性混合溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム（30μm）のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム（30μm）を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、モノマー組成物5系高分子固体電解質の一種である重合体組成物5/EC/PC/LiPF₆を約20μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、1×10⁻³、1×10⁻⁴S/cmであった。

【0067】【実施例10】NKエステルM-230G（新中村化学工業（株）製）0.70g、モノマー組成物4 0.80g、エチレンカーボネート（EC）2.00g、プロピ

レンカーボネート（PC）1.00g、LiPF₆ 0.35g、イルガキュア500（チバガイギー社製）0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、（M-230G+モノマー組成物4）/EC/PC/LiPF₆ 光重合性混合溶液を得た。この光重合性混合溶液をアルゴン雰囲気下、アルミナ蒸着PETフィルム（30μm）のアルミナ上にコーターを用いて厚さ30μmに塗布後、水銀ランプを10秒照射することにより、高分子固体電解質層を形成させた後、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム（30μm）を積層し、さらに10分間水銀ランプを照射後、上下層のフィルムから剥離することにより、モノマー組成物4系高分子固体電解質の一種である（M-230G+重合体組成物4）/EC/PC/LiPF₆を約30μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、1.5×10⁻³、8×10⁻⁴S/cmであった。

【0068】【実施例11】

＜モノマー組成物（3+4）系高分子固体電解質の作製と評価＞モノマー組成物3 0.70g、モノマー組成物4 0.80g、エチレンカーボネート（EC）2.00g、プロピレンカーボネート（PC）1.00g、LiPF₆ 0.35g、AIBN 0.003gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、（モノマー組成物3+モノマー組成物4）/EC/PC/LiPF₆ 熱重合性混合溶液を得た。この熱重合性混合溶液をアルゴン雰囲気下、ガラス基盤上にポリイミド100μmの10cm×10cmの枠内にコーターを用いて厚さ100μmに塗布後、さらにガラス板を被せ、80℃で30分加熱することにより、モノマー組成物（3+4）系高分子固体電解質の一種である重合体組成物（3+4）/EC/PC/LiPF₆を約100μmの透明な自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、1.5×10⁻³、7×10⁻⁴S/cmであった。

【0069】【実施例12】

＜コバルト酸リチウム正極の製造＞11gのLi₂CO₃と24gのCo₃O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、800℃で24時間加熱後、粉碎することによりLiCoO₂粉末を得た。このLiCoO₂粉末とアセチレンブラ

20

40

50

ック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-ピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25 μ mのアルミ箔上に1cm \times 1cm、約200 μ mの厚さに塗布成型した。さらに、約100℃で24時間加熱真空乾燥することにより、コバルト酸リチウム正極(80mg)を得た。

【0070】[実施例13]

<Li二次電池の製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、厚さ75 μ mのリチウム箔を1cm \times 1cmに切出し(5.3mg)、その端部約1mm四方を5 μ mのポリイミドフィルムで、スペーサーとして被覆した。次に、リチウム箔上に電解液(1.5mol/lのLiPF₆ / (PC+EC(重量比1:2)))を薄く塗布し、実施例5で調製した高分子固体電解質フィルム(12mm \times 12mm)をリチウム箔上に貼り合わせ、さらに実施例12で製造したコバルト酸リチウム正極(10mm \times 10mm)に電解液(1.5mol/lのLiPF₆ / (PC+EC(重量比1:2)))を含浸させたものを貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印し、リチウム/酸化コバルト二次電池を得た。得られた電池の断面図を図1に示す。この電池を、作動電圧2.0~4.2V、電流0.3mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.0mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は110回であった。

【0071】[実施例14]

<黒鉛負極の製造>MCMB黒鉛(大阪ガス製)、気相法黒鉛繊維(昭和電工(株)製;平均繊維径0.3 μ m、平均繊維長2.0 μ m、2700℃熱処理品)、ポリフッ化ビニリデンの混合物(重量比8.6:0.4:1.0)に過剰のN-ピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約15 μ mの銅箔上に1cm \times 1cm、約250 μ mの厚さに塗布成型した。さらに、約100℃で24時間加熱真空乾燥することにより、黒鉛負極(30mg)を得た。

【0072】[実施例15]

<Liイオン二次電池の製造>リチウム箔のかわりに実施例14で製造した黒鉛負極に電解液(1.5mol/lのLiPF₆ / (PC+EC(重量比1:2)))を含浸させたものをを用いた以外は実施例13と同様にして、黒鉛/コバルト酸リチウム系Liイオン二次電池を得た。この電池を、作動電圧2.0~4.2V、電流0.3mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.9mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は270回であった。

【0073】[実施例16]

<固体リチウム二次電池の製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、厚さ75 μ mのリチウム箔を1cm \times 1cmに切出し(5.3mg)、その端部約1mm四方を5 μ mのポリイミドフィルムで、スペーサーとして被覆した。次に、リチウム箔上に実施例11で調製した熱重合性混合溶液を薄く塗布し、実施例5で調製した高分子固体電解質フィルムをその上に貼り合わせ、さらに実施例12で

製造したコバルト酸リチウム正極(10mm \times 10mm)に実施例11で調製した重合性混合溶液を含浸させたものを貼り合わせ、80℃で30分加熱し重合性混合溶液を重合した後、電池端部をエポキシ樹脂で封印し、リチウム/コバルト酸系固体リチウム二次電池を得た。この電池を、作動電圧2.0~4.2V、電流0.1mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.8mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は230回であった。

【0074】[実施例17]

<固体Liイオン二次電池の製造>実施例14で製造した黒鉛負極に実施例11で調製した重合性混合溶液を含浸させたものをを用いた以外は実施例15と同様にして、黒鉛/コバルト酸リチウム系固体Liイオン二次電池を得た。この電池を、作動電圧2.0~4.2V、電流0.1mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.8mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は410回であった。

【0075】[実施例18]

<活性炭電極の製造>椰子がら活性炭とポリフッ化ビニリデンの重量比9:0:1.0の混合物に過剰のN-ピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をステンレス箔上に1cm \times 1cmの大きさに約150 μ mの厚さに塗布した。約100℃で10時間真空乾燥し、活性炭電極(14mg)を得た。

【0076】[実施例19]

<固体電気二重層コンデンサの製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例18で製造した活性炭電極(14mg)1cm \times 1cmに、端部約1mm四方を厚さ5 μ mのポリイミドフィルムを被覆し、実施例11で調製した重合性混合溶液を含浸した電極を二個用意した。次に、実施例5で調製した高分子固体電解質フィルム(12mm \times 12mm)を一方の電極に貼り合わせ、さらにもう一枚の電極をはり合わせ、100℃、1時間加熱後、コンデンサ端部をエポキシ樹脂で封止し、図2に示すような固体電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、作動電圧0~2.0V、電流0.1mAで充放電を行なったところ、最大容量は450mFであった。また、この条件で充放電を50回繰返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0077】上記の結果より、本発明の高分子固体電解質が、薄膜強度が良好で、高イオン伝導性であり、電池や固体電気二重層コンデンサの応用した場合に、良好な物性を示していることがわかる。

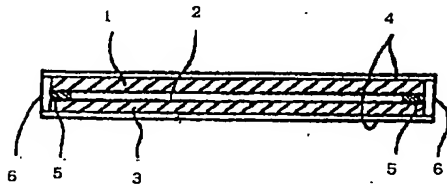
【0078】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、ウレタン結合により結合したオキシアルキル基を側鎖及びまたは架橋基に有する高分子と少なくとも一種の電解質との複合体から構成されており、膜強度が良好な薄膜として得られ易く、また、高イオン伝導性という特徴を有してい

る。本発明の高分子固体電解質を用いた電池及びコンデンサはイオン伝導性物質が固体であるため液漏れの危険はなく長期間安定して使用できるものであり、また、この固体電解質を用いることにより薄型の電池やコンデンサを製造することができる。また、本発明の電池は、全固体型としては高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。また、薄膜化が容易にできるので、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0079】更に、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の全固体型コンデンサと比較しても、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサであり、かかる特徴を有する全固体電気二重層コンデンサとすることができる。このためバックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れており、従来の固体型電気二重層コンデンサの用途以外の用途にも期待できる。また、本発明の電池の製造方法を使用するこ

【図1】



とにより、本発明の電池を効率よく作製することができ、本発明のコンデンサの製造方法を使用することにより、本発明のコンデンサを効率よく作製することができる。

【図面の簡単な説明】

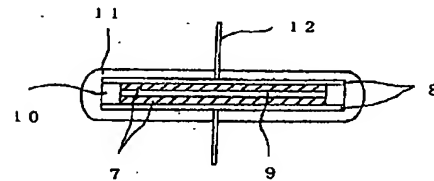
【図1】本発明の電池の一例として示す、薄型の固体電池の実施例の概略断面図である。

【図2】本発明の固体電気二重層コンデンサの実施例の概略断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 正極 |
| 2 | 高分子固体電解質 |
| 3 | 負極 |
| 4 | 集電体 |
| 5 | スペーサー |
| 6 | 絶縁性樹脂封止剤 |
| 7 | 分極性電極 |
| 8 | 集電体 |
| 9 | 高分子固体電解質膜 |
| 10 | スペーサー |
| 11 | 絶縁性樹脂封止剤 |
| 12 | リード線 |

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

FI

H01G 9/02

技術表示箇所

331G